

分子動力学法による液化過程とspinodal線

著者	片岡 洋右
出版者	法政大学情報メディア教育研究センター
雑誌名	法政大学情報メディア教育研究センター研究報告
巻	34
ページ	9-15
発行年	2019-07-18
URL	http://doi.org/10.15002/00022797

分子動力学法による液化過程と spinodal 線

Liquefaction Process and Spinodal Line by Molecular Dynamics Simulation

片岡 洋右^{1) 2)}

Yosuke Kataoka

¹⁾ 法政大学情報メディア教育研究センター²⁾ 法政大学生命科学部環境応用化学科

The spinodal line of Lennard-Jones system was calculated by molecular dynamics simulation as a function of temperature. The relaxation processes were compared in the metastable and unstable states. The structure in the short term was nonlocal and different from the relaxed liquid structure.

Keywords : Spinodal line, Lennard-Jones, Molecular dynamics, Unstable state

1. はじめに

圧力等温線の極大あるいは極小点は spinodal と呼ばれる [1]。気体と液体の間の平衡の場合は Van Der Waals 式で理解が容易となる。Van Der Waals 式の場合を図 1 に示した。Van Der Waals 式は広く知られている [2]。式 (1) に Van Der Waals 式を示した。

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \quad (1)$$

図 1 では式 (2) で示す臨界定数で換算した値 (式 (3)) を示している。

$$V_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{28b^2}, \quad T_c = \frac{8a}{27kb} \quad (2)$$

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (3)$$

図 1 で液体あるいは気体と示した状態はそれぞれの相は安定であるが、metastable と示した状態では隣接する安定な相の構造が主成分の構造へ緩和する。一方 unstable と示した状態では 2 相構造へ緩和する。

気体状態から一定温度で十分な時間をかけて圧縮すれば 2 相状態を経て液体へ変化する。3 重点付近における Gibbs エネルギーをプロットしたのが図 2 である [3]。図 2 では次の式で導入したエネルギー

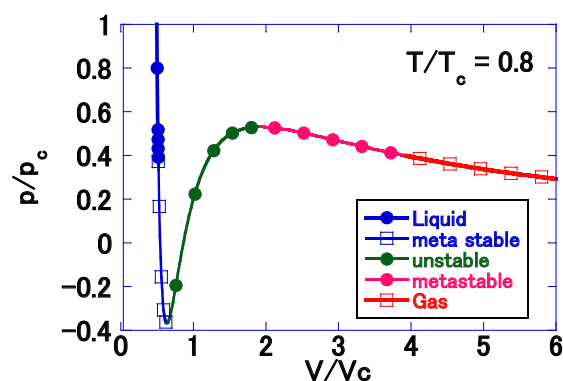


図 1 Van Der Waals 式における圧力等温線
Figure 1 Pressure vs. volume plot at $T/T_c = 0.8$

定数 ε を使用している [3]。 $a/b = \varepsilon$

準安定な状態と不安定状態の間で、ランダムな状態から出発した時の構造緩和の様子が著しく異なるとの指摘がなされているので [3]、分子動力学シミュレーション [4] により確かめる。

このためにもまず Lennard-Jones 関数をアルゴンに適用し spinodal 線を求める。さらに spinodal 線の近傍では圧力を指定した場合、等温圧縮率が大きくなると予想されるので、これも数値的に確認する。

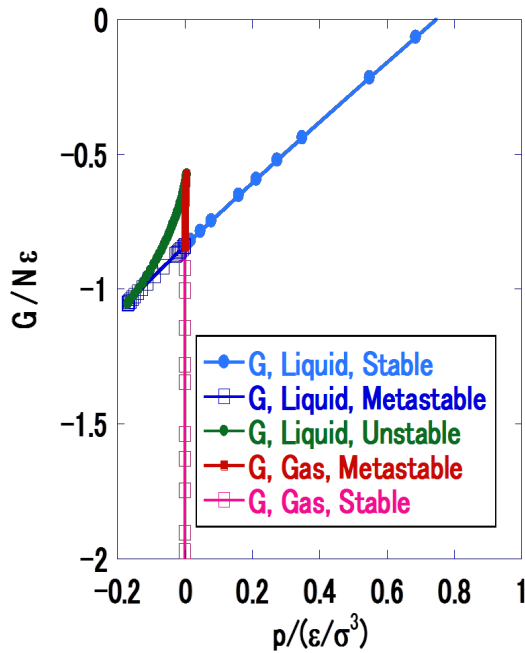


図2 3重点近傍における Van Der Waals 式の Gibbs エネルギー

Figure 2 Gibbs energy of Van Der Waals EOS near the triple point

表1 アルゴンの Lennard-Jones パラメータ

Table 1 Lennard-Jones parameters for argon [5]

ϵ/J	σ/m
$1.7258\text{E-}21$	$3.4282\text{E-}10$

2. 分子動力学シミュレーション

アルゴンの Spinodal 線をもとめるため、NTV 分子動力学シミュレーション (NTV-MD) を行った。使用したアルゴンの Lennard-Jones パラメータは表1に示した [5]。ポテンシャル関数 $u(r)$ は次の式(4)に示した。

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4)$$

Spinodal 線を求める計算ではステップ数が $1\text{e}5$ と短い MD ランを行った。後ほど行う緩和構造を求める計算ではこれより長い時間範囲を調べた。

3. Spinodal 線

圧力等温線の $T = 100 \text{ K}$ の例を図3に示した。また対応するポテンシャルエネルギーの平均値 $\langle E_p \rangle$ を図4に示した。図で short と記した方が spinodal を求める計算の結果である。この拡大図を図5と図6に

表2 分子動力学シミュレーションの条件

Table 2 Conditions in molecular dynamics simulation

quantities	notation	value
number of in basic cell	N	864
total number of MD steps	spinodal/relaxation	100000/ 1000000
time increment	dt/s	$1\text{e-}15/8\text{e-}15$
inegral mehod	spinodal/relaxation	Verlet/ Hernandez
initial configuration		FCC
boundary condition		periodic
cut off distance		half of cell length
software		SCIGRESS-ME[5]

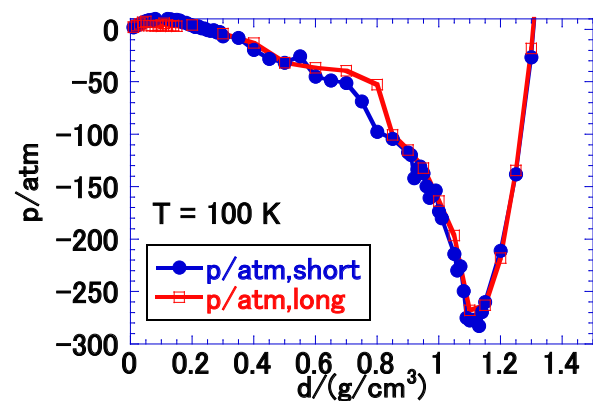


図3 $T = 100 \text{ K}$ の圧力等温線

Figure 3 Pressure vs. density plot, $T = 100 \text{ K}$

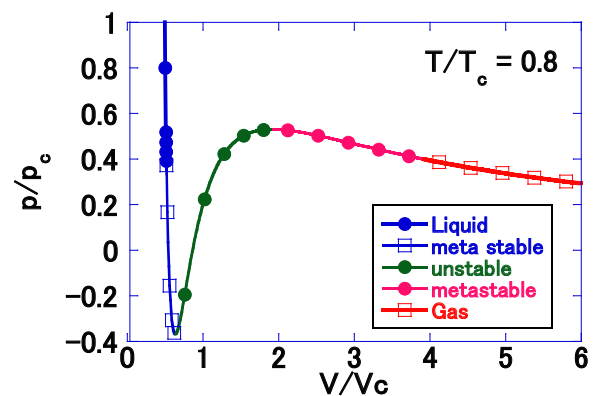


図4 $\langle E_p \rangle$ vs. 密度のプロット, $T = 100 \text{ K}$

Figure 4 $\langle E_p \rangle$ vs density plot, $T = 100 \text{ K}$

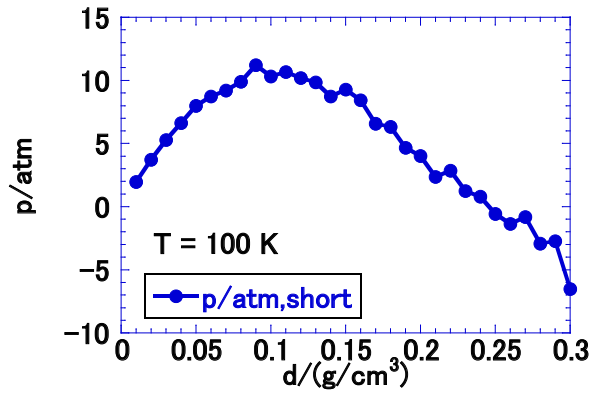


図 5(a) 圧力等温電の拡大図、低密度
Figure 5(a) P vs density plot, low density part

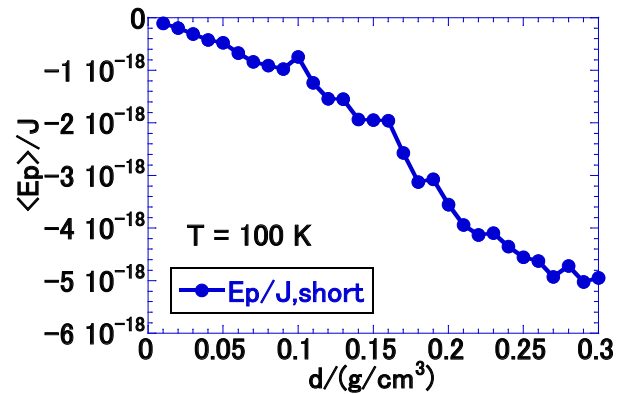


図 6 $\langle Ep \rangle$ の密度依存性の拡大図、低密度
Figure 6 $\langle Ep \rangle$ vs density plot, low density part

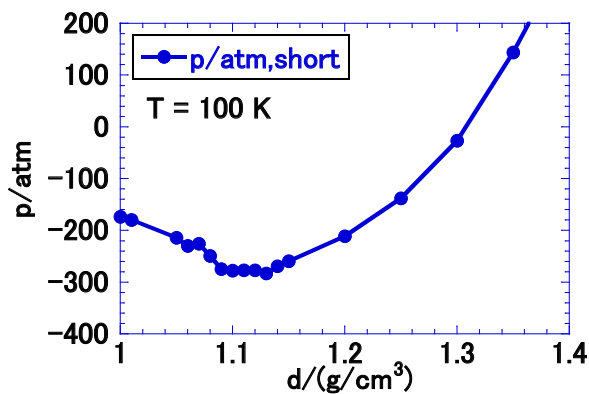


図 5(b) 圧力等温電の拡大図、高密度
Figure 5(b) P vs density plot, high density part

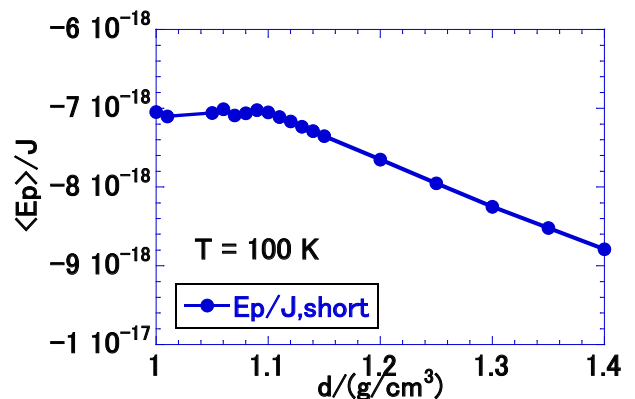


図 7 $\langle Ep \rangle$ の密度依存性の拡大図、高密度
Figure 7 $\langle Ep \rangle$ vs density plot, high density part

示した、これら圧力の極大と極小点から spinodal 点が定まる。また、対応する $\langle Ep \rangle$ のプロットを図7と図8に示した。Spinodal 点近傍で $\langle Ep \rangle$ の密度依存性の傾向が変化することが分かる。

以上の方法で得られた spinodal を図 8 に示した。

この図では Kolafa-Nezbeda の状態式 [6] による結果と比較した。今回の結果は状態式の結果 [6] とよく一致している。臨界点近傍では構造の揺らぎが大きい値のためばらつきがある。

4. 構造の緩和

比較的長い 0.8 ~ 8 ns の MD ランを行って、構造の緩和過程を調べた。緩和後の圧力と $\langle Ep \rangle$ の値を図 3 と図 4 に long の説明を付けて示した。

密度の低い領域にある準安定領域の例として密度が 0.05 g/cm³ の構造の時間変化の例を図 9 と図 10 に示した。これらの図の比較から、緩和後には一部にクラスターとして凝縮した部分が見えるが、全体としては気体的構造であることが分かる。

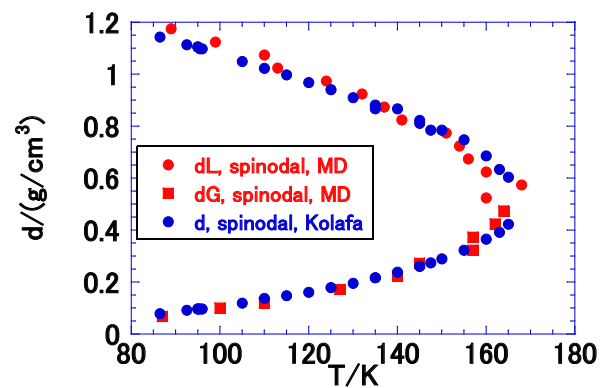


図 8 Spinodal の密度対温度プロット
Figure 8 Density of spinodal vs. temperature plot

密度のより高い領域にある不安定領域の例として密度が 0.4 g/cm³ の構造の時間変化の例を図 11 と図 12 に示した。これらの図の比較から、緩和初期と緩和後では構造が異なることが分かる。

図 9 から図 12 までの比較から準安定領域での構造緩和と不安定領域でのそれとは異なることが分

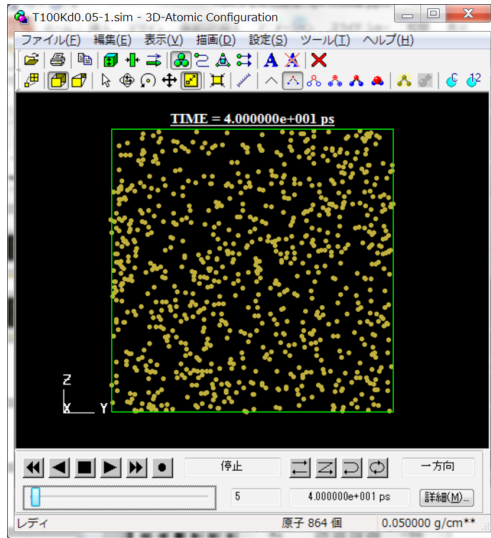


図 9 $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.05 \text{ g/cm}^3$, $t = 40 \text{ ps}$ での構造
Figure 9 Atomic configuration
at $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.05 \text{ g/cm}^3$, $t = 40 \text{ ps}$

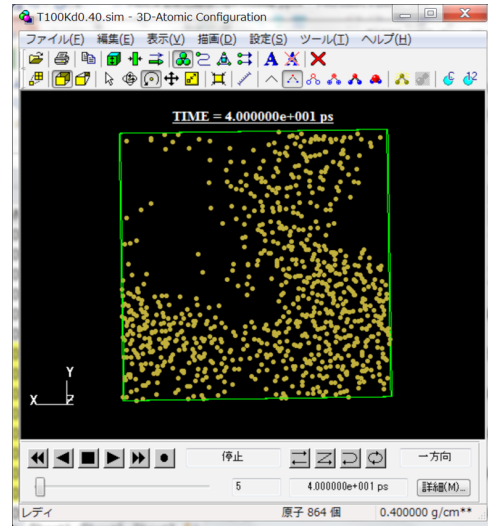


図 11 $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.4 \text{ g/cm}^3$ の $t = 40 \text{ ps}$ での構造
Figure 11 Atomic configuration
at $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.4 \text{ g/cm}^3$, $t = 40 \text{ ps}$

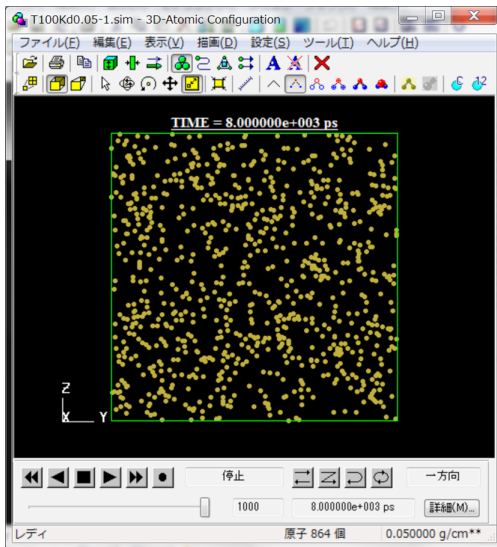


図 10 $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.05 \text{ g/cm}^3$, $t = 8 \text{ ns}$ での構造
Figure 10 Atomic configuration
at $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.05 \text{ g/cm}^3$, $t = 8 \text{ ns}$

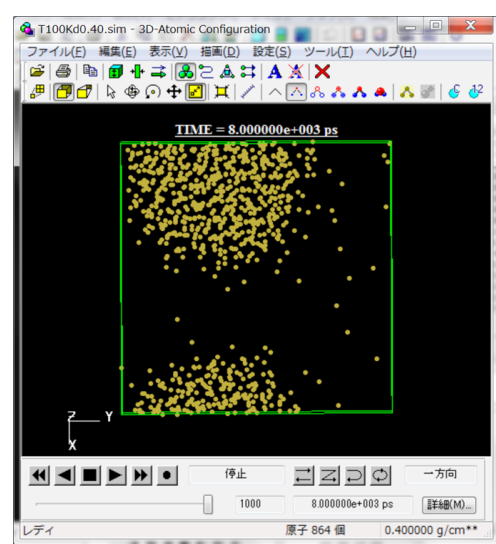


図 12 $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.4 \text{ g/cm}^3$, $t = 8 \text{ ns}$ での構造
Figure 12 Atomic configuration
at $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.4 \text{ g/cm}^3$, $t = 8 \text{ ns}$

かったが、不安定領域での構造緩和の特徴をより鮮明にみるためにはもっと大きな基本セルが望ましい。そこで基本セルを y 軸と z 軸方向に 2 倍に積み重ねて構造緩和を調べた。その結果を図 13 と図 14 に示す。図 13 に示した緩和初期構造は図 14 の緩和構造と大きく異なる。図 13 の構造は不安定状態を早期に解消するためにセル全体に及ぶモードの運動が励起されるためとされている [3]。

この例の動画を図 15 に示した。

次に、液相に近い spinodal 近傍の不安定状態における構造緩和の例を見る。図 16 と図 17 に $T =$

100 K , $d = 0.8 \text{ g/cm}^3$ における構造緩和の様子を示した。これらの図では主な構造は液体構造であり、一部に気体構造が確認される。これは液体と気体の 2 相構造である。図 16 においては不安定な液体構造が出現する前の未確定の構造と言える。

液体に近い準安定状態における構造緩和の例を図 18 と図 19 に示した。得られた構造液体に近いものとなっている。また初期の緩和構造と十分に緩和させた構造はあまり区別がつかなくらいに似ている。これらの特徴は、準安定状態に共通していると見られる。

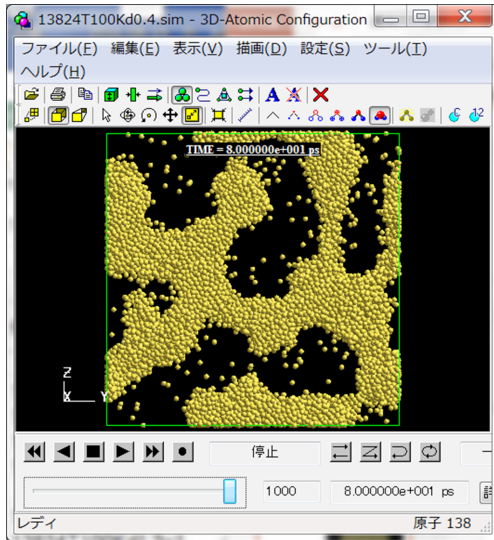


図 13 $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.4 \text{ g/cm}^3$ の $t = 80 \text{ ps}$ での構造、 $N = 13824$

Figure 13 Atomic configuration
at $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.4 \text{ g/cm}^3$, $t = 80 \text{ ps}$, $N = 13824$

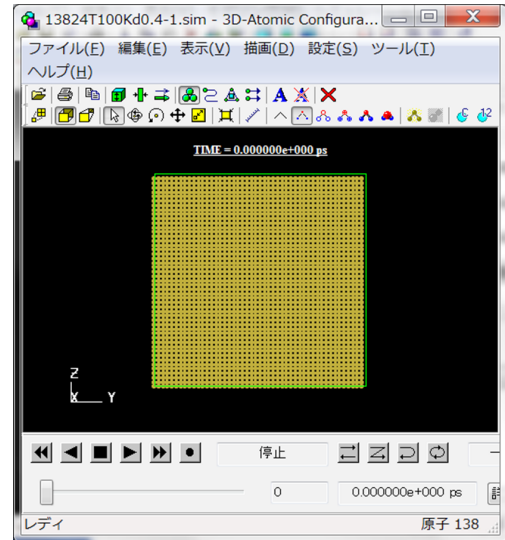


図 15 $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.4 \text{ g/cm}^3$, $N = 13824$ の動画
Figure 15 Movie,
 $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.4 \text{ g/cm}^3$, $N = 13824$
13824T100Kd0.4-1.avi

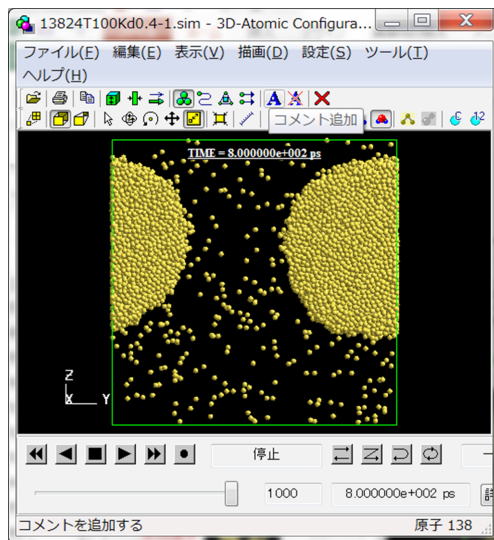


図 14 $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.4 \text{ g/cm}^3$ の $t = 0.8 \text{ ns}$ での構造、 $N = 13824$

Figure 14 Atomic configuration
at $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.4 \text{ g/cm}^3$, $t = 0.8 \text{ ns}$, $N = 13824$

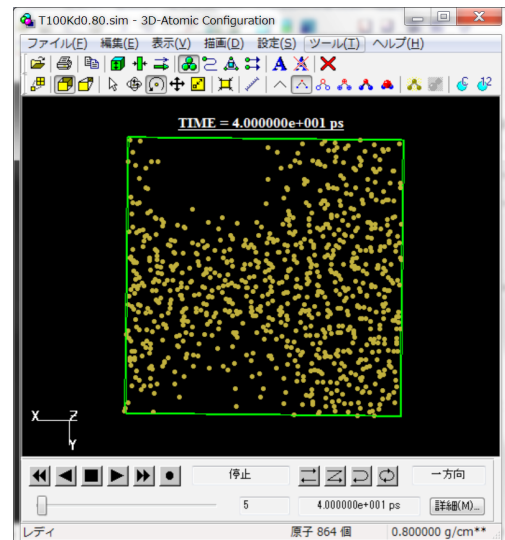


図 16 $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.8 \text{ g/cm}^3$ の $t = 40 \text{ ps}$ での構造

Figure 16 Atomic configuration
at $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.8 \text{ g/cm}^3$, $t = 40 \text{ ps}$

5. 構造の密度変化

今回の長時間のランで得られた圧力や $\langle E_p \rangle$ は spinodal 付近で大きく変化することが確かめられた。しかしこの密度は相平衡点とは大きくずれている。ここで圧力、 $\langle E_p \rangle$ さらに自己拡散係数の密度変化を大域的に比較して、構造の密度変化を調べた。自己拡散係数 D の密度依存性から $T = 165 \text{ K}$ において構造変化を求めた例を図 20 に示す。また $\langle E_p \rangle$

については図 21 のように、まず $\langle E_p \rangle$ を密度依存性を 1 次関数に当てはめた後にそれからのずれをプロットした。圧力の密度変化から構造変化点を定めた例を図 22 に示した。

こうして定めた構造変化の点を状態式 [6] から得られる相平衡の点と比較すると図 23 のようになった。この図から、今回得られた構造変化点は相平衡点に比較的近い。しかし気体側の構造変化の点は相変化の点に十分近い値とはいえない。状態式が得られていない場合には今回の方法による値が最初の目

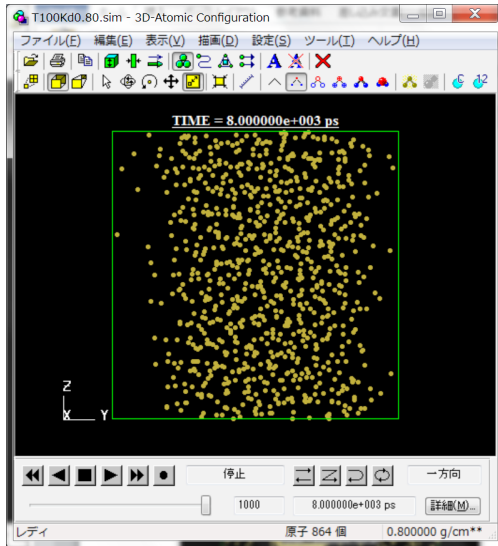


図 17 $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.8 \text{ g/cm}^3$ の $t = 8 \text{ ns}$ での構造
Figure 17 Atomic configuration
at $T = 100 \text{ K}$, $d = 0.8 \text{ g/cm}^3$, $t = 8 \text{ ns}$

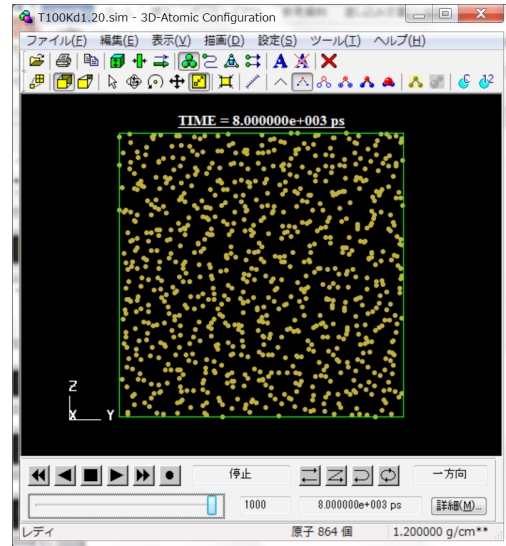


図 19 $T = 100 \text{ K}$, $d = 1.2 \text{ g/cm}^3$ の $t = 8 \text{ ns}$ での構造
Figure 19 Configuration
at $T = 100 \text{ K}$, $d = 1.2 \text{ g/cm}^3$, $t = 8 \text{ ns}$

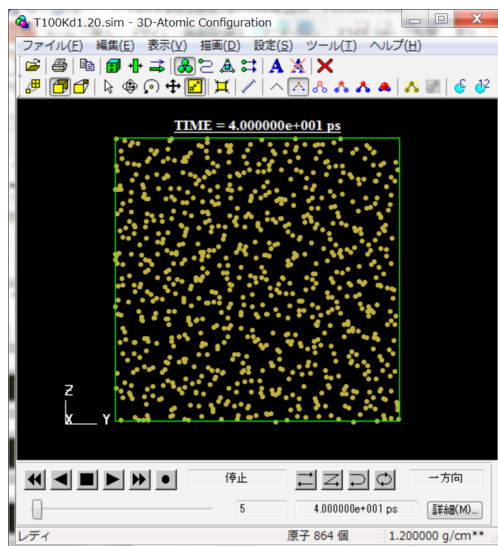


図 18 $T = 100 \text{ K}$, $d = 1.2 \text{ g/cm}^3$ の $t = 40 \text{ ps}$ での構造
Figure 18 Atomic configuration
at $T = 100 \text{ K}$, $d = 1.2 \text{ g/cm}^3$, $t = 40 \text{ ps}$

安として十分利用できると考えられる。

なお、相平衡点を状態式を使用しないで求める方法には別のものもある [7]。

6. 等温圧縮率の密度変化

Spinodal 点近傍では圧力が指定された系では体積の揺らぎが大きくなると考えられる。これを NTP 分子動力学シミュレーションで調べた。

このアンサンブルでは体積の揺らぎは次の式で等

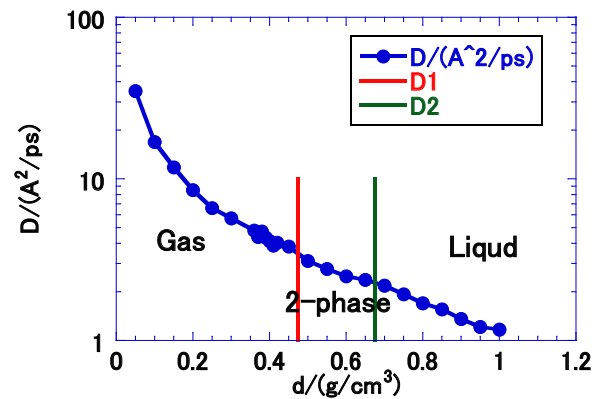


図 20 $T = 165 \text{ K}$ における自己拡散係数 D の密度依存性から定めた構造変化点 $D1$ と $D2$
Figure 20 Structure change points $D1$ and $D2$,
determined by D , $T = 165 \text{ K}$

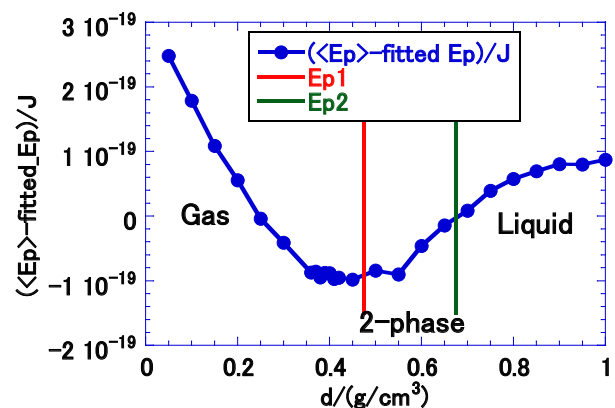


図 21 $T = 165 \text{ K}$ における $\langle E_p \rangle$ の密度依存性から定めた構造変化点
Figure 21 Structure change points determined by $\langle E_p \rangle$,
 $T = 165 \text{ K}$

温圧縮率と結びついている。

$$\kappa_T = \frac{\langle (\delta V)^2 \rangle}{VkT} \quad (5)$$

この体積の揺らぎ $\langle (\delta V)^2 \rangle$ は NTV-MD で得られた圧力を指定した NTp-MD シミュレーションで体積の標準偏差の 2 乗として計算した。得られた等温圧縮率を図 24 に示した。図から spinodal 点において等温圧縮率の値はその近傍の密度における値と比べて大きくなっている。気体側の spinodal 点で特に顕著である。液体側の spinodal 点の密度に近づくと、そこでは密度が高いため等温圧縮率は全般的に小さくなる。

7. まとめ

100 ps の長さの MD により得られた圧力等温線の極大と極小点を spinodal 点と定めることにより、状態式と一致する値を得た。0.8 ~ 8 ns の長さの MD により得られた、圧力、 $\langle E_p \rangle$ さらに自己拡散係数の密度依存性から得られた構造変化の点は相平衡点に近い密度となった。不安定状態における構造緩和の初期段階では系全体に及ぶ特異な構造が見られた。

参考文献

- [1] J. P. Hansen and I. R. McDonald, "Theory of simple liquids", Academic press, 1976.
- [2] 片岡洋右, "熱力学と分子動力学シミュレーションによる粒子系の相転移", 法政大学, 博士論文, 2018. (最終閲覧日: 2018 年 3 月 24 日)
<http://hdl.handle.net/10114/14082>
- [3] 川崎恭治, "相転移のダイナミクス", 物性研究, 物性研究刊行会, Vol.43, No.181, 1985.
<http://hdl.handle.net/2433/91517>
- [4] M. P. Allen and D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Clarendon Press, Oxford, 1992.
- [5] SCIGRESS-ME,
<http://www.fujitsu.com/jp/solutions/business-technology/tc/sol/sgme/summary/>
- [6] J. Kolafa and I. Nezbeda, "Fluid Phase Equilib.", Vol.100, pp.1-34, 1994.
- [7] 片岡洋右, "分子動力学法による気液平衡密度", 法政大学情報メディア教育研究センター研究報告, vol.34, 2019. (投稿中)

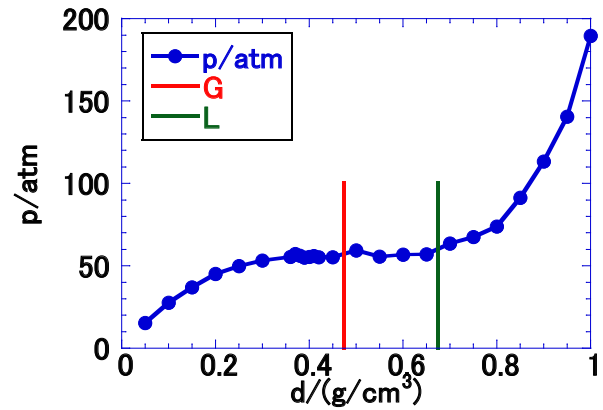


図 22 $T = 165$ K における圧力の密度依存性から定めた構造変化点
Figure 22 Structure change points determined by p , $T = 165$ K

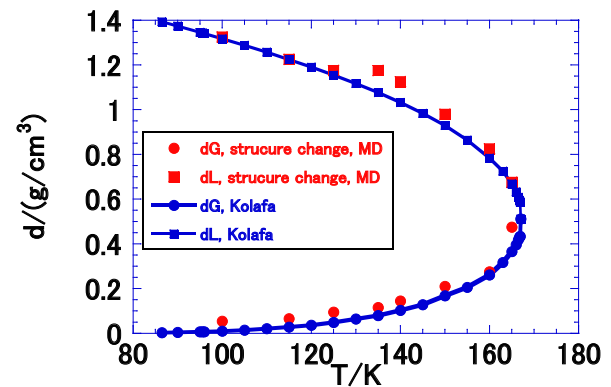


図 23 構造変化点と状態式による相平衡点の比較
Figure 23 Structure change points compared with Kolafa-Nezbeda equation of state [6]

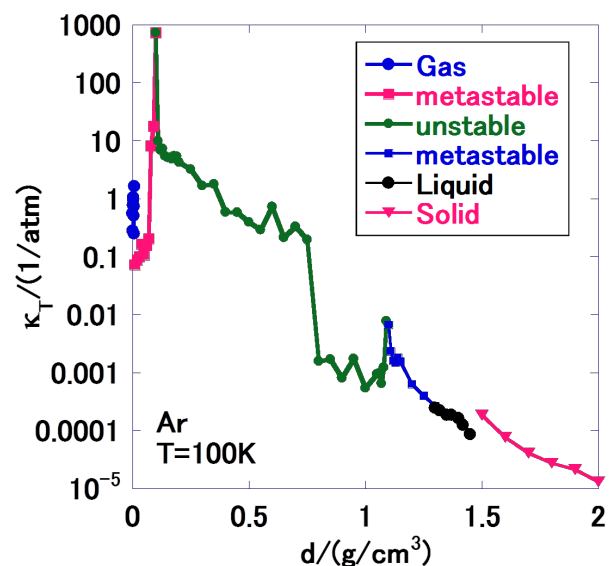


図 24 等温圧縮率の密度依存性, $T = 100$ K
Figure 24 Isothermal compressibility vs. density plot, $T = 100$ K